

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹, д. т. н. И. Д. Кащеев², к. т. н. К. Г. Земляной² (✉),
О. Н. Василенко¹, В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:[546.831-31+546.623-31].017

СВОЙСТВА МИКРОПОРИСТОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Изучены процессы получения керамических микропористых диафрагм на основе оксидов алюминия и циркония. Приведены результаты испытания диафрагм на коррозионную долговременную стойкость. Показано, что керамический материал на основе оксидов циркония и алюминия, полученный при 1350 °С, с линейной усадкой 7,5 % имеет открытую пористость 49 % и предел прочности при изгибе 48 МПа. Диафрагмы, полученные из этого материала, выдерживают давление до 1,0 МПа и могут работать в условиях электролиза водных растворов хлоридов не менее 40000 ч.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид алюминия, электрохимический реактор, керамические пористые диафрагмы, открытая пористость.

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко используют электрохимические процессы, для реализации которых необходимы диафрагменные реакторы [1]. Диафрагмой в реакторах называют пористую перегородку, предназначенную для разделения продуктов электролиза, образующихся на электродах реактора. Диафрагма — одна из важнейших деталей электрохимического реактора, которая существенно влияет на энергетику процессов электролиза, а также на срок эксплуатации [2]. В большинстве электрохимических реакторов, работающих в экстремальных условиях, используют керамические микропористые диафрагмы. Их основные преимущества по сравнению с диафрагмами из других материалов: повышенная механическая прочность и жесткость структуры, коррозионная и термическая стойкость, стабильность рабочих характеристик при длительном использовании, возможность многократной регенерации [3]. В научно-технической и патентной литературе рассматривается множество разных технологий изготовления керамических диафрагм, однако

на данном этапе развития микропористой керамики остается актуальной оптимизация способов изготовления диафрагм с целью получения пористой керамики с более равномерной плотностью и однородным распределением пор по объему, высокой чистотой поверхности, точными размерами и т. д. [2, 3]. Тщательных исследований требует процесс спекания, поскольку выше 1000 °С происходит деградация порового пространства материала с изменением количества и размеров пор. Актуальной остается задача выбора материала для диафрагм, способного работать в агрессивных средах.

Основная цель настоящих исследований — разработка технологии керамической микропористой диафрагмы, разделяющей анодную и катодную камеры в проточном электрохимическом реакторе (рис. 1) при электролизе водных растворов хлоридов.



Рис. 1. Проточный электрохимический реактор



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве основного компонента для изготовления микропористых диафрагм использовали порошок оксида алюминия марки ГН Бокситогорского глиноземного завода. Для снижения температуры спекания и повышения прочности керамики в состав шихты вводили диоксид циркония марки ДЦИ-3 ($ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$) производства Чепецкого механического завода. Для создания развитой пористой структуры в массу вводили графит марки ГИИ-А (выгорающая добавка). Дополнительным порообразователем служил свежесажженный $Al(OH)_3$, полученный по известной технологии [5], который вводили для регулирования pH при получении шликера. Деагрегацию порошков и смешение проводили в шаровой мельнице с шарами из тетрагонального ZrO_2 , диспергирующей средой была вода. Предварительно в течение 15 ч измельчали глинозем ГН, затем добавляли необходимое количество ZrO_2 , графита, $Al(OH)_3$ и мололи еще 10 ч. Гидроксид алюминия вводили, рассчитывая количество в пересчете на Al_2O_3 . После помола суспензию освобождали и сливали в отдельную емкость. Для перехода шликера в область агрегативной устойчивости корректировали pH 25 %-ным водным раствором NH_4OH . Известно, что для получения высококачественных отливок на основе порошков Al_2O_3 целесообразно проводить шликерное литье либо в кислой области (pH 2,0–3,5), либо в щелочной (pH 8,0–8,5) [5]. Поскольку в состав шихты входит $Al(OH)_3$, то для литья был выбран щелочной вариант с pH шликера в пределах 8,0–8,5. Образцы готовили из полученного шликера литьем в гипсовые формы, а затем сушили и спекали в муфельной печи в атмосфере воздуха при 1050–1250 °С.

На спеченных образцах исследовали керамические свойства. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ определяли на установке Instron-1185, плотность обожженных образцов — методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных специальной приставкой. Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6390LA.

Твердая фаза шликера имела следующий состав, мас. %: ZrO_2 10–30, гидроксид алюминия (в пересчете на Al_2O_3) 5, графит марки ГИИ-А 2–6, глинозем марки ГН — остальное (табл. 1). Изменениями температуры спекания, содержания глинозема, ZrO_2 и графита регулировали средний размер пор, уровень открытой пористости $P_{отк}$ и $\sigma_{изг}$ керамики. Подробно процесс изготовления микропористых диафрагм описан в публикации [2]. В табл. 2 приведены свойства образцов ($\Delta l/l$ — усадка) в зависимости от состава и условий обжига.

Основными требованиями, предъявляемыми к диафрагмам, являются максимальные прочность и пористость. Требования к прочности возникают вследствие того, что диафрагма в электрохимическом реакторе может работать под нагрузкой и должна выдерживать перепад давления до 1,0 МПа. Прочность диафрагмы для работы под давлением (разрывающая нагрузка) может быть вычислена из расчета прочности для тонкой оболочки с учетом коэффициента пористости по уравнению $\sigma_{рзр} = pd/2hk$, где p — внутреннее давление в диафрагме, МПа; d — внутренний диаметр диафрагмы, мм; h — толщина стенки, мм; k — коэффициент, который учитывает различие в сечении пористого и беспористого материала, получен экспериментально, $k = 0,56$. Подставляя в уравнение размеры диафрагмы (внутренний диаметр 25, толщина стенки 2,5 мм), получаем, что предел прочности при разрыве $\sigma_{рзр}$ составляет 8,9 МПа; $\sigma_{рзр}$ вычисляли по $\sigma_{изг}$, определяемому экспериментально по уравнению $\sigma_{рзр} = 1/4\sigma_{изг}$. Таким образом, $\sigma_{изг}$ для микропористой диафрагмы должен быть не менее 40 МПа.

Таблица 1. Состав образцов*, мас. %

Номер состава	ZrO_2	Графит	Глинозем
1	10	2	83
2	10	4	81
3	10	6	79
4	20	2	73
5	20	4	71
6	20	6	69
7	30	2	63
8	30	4	61
9	30	6	59

* В каждый состав вводили 5 мас. % гидроксида алюминия (в пересчете на Al_2O_3).

Таблица 2. Керамические свойства исследованных образцов

Номер состава	Свойства образцов после обжига при температуре, °С								
	1050			1150			1250		
	$\Delta l/l, \%$	$P_{отк}, \%$	$\sigma_{изг}, \text{ МПа}$	$\Delta l/l, \%$	$P_{отк}, \%$	$\sigma_{изг}, \text{ МПа}$	$\Delta l/l, \%$	$P_{отк}, \%$	$\sigma_{изг}, \text{ МПа}$
1	1,0	67	4,1	3,1	57	9,4	6,1	52	24
2	1,9	68	3,8	4,4	56	9,5	5,9	51	23,1
3	2,0	68	3,9	4,3	57	9,3	6,2	53	24,3
4	2,7	65	3,5	5,8	55	12,2	7,5	49	47,9
5	2,8	63	4,2	5,8	55	11,8	7,7	50	43,8
6	3,0	64	4,1	5,9	56	12,1	7,3	51	48,9
7	3,0	62	4,4	7,3	52	14,0	9,8	31	65,6
8	3,1	61	4,3	7,4	53	13,9	9,9	29	68,1
9	3,3	62	3,9	7,6	51	13,9	9,6	36	59,3

Из табл. 2 следует, что все составы, термообработанные при 1050 и 1150 °С, имеют высокую пористость и низкие прочностные показатели. Образцы с содержанием ZrO_2 10 и 30 мас. %, термообработанные при 1250 °С, имеют как высокую пористость и низкую прочность, так и низкую пористость и высокую прочность. Оптимальным является состав 5 (см. табл. 1), содержащий 20 мас. % ZrO_2 и 4 мас. % графита и термообработанный при 1250 °С. Состав 5 и режим его термообработки были использованы при изготовлении микропористых диафрагм для натуральных испытаний.

Для исследования эксплуатационных характеристик использовали проточный реактор (см. рис. 1), имеющий трубчатые электроды, выполненные из титана, с межэлектродным расстоянием 9 мм и разделяющую их диафрагму размерами 29×25×300 мм. В дальнейшем по разработанной технологии были получены сплошные микропористые диафрагмы на основе оксидов алюминия и циркония, которые были установлены в реакторе. Реакторы использовали при электролизе насыщенного раствора хлорида натрия для получения газообразного хлора на станции водоподготовки г. Балаково. Длительность испытания на коррозионную стойкость 8000 и 40000 ч. Производительность одного реактора 30 г хлора / ч, за время испытания в реакторах было получено 240 и 1200 кг влажного

хлора соответственно. После испытаний из реактора извлекали диафрагму, промывали ее, сушили и осматривали. Наружных дефектов и разрушений не было обнаружено. Затем были сделаны поперечные срезы для изучения микроструктуры (рис. 2).

На рис. 3 показаны срезы краев наружной поверхности диафрагм после испытаний в течение 8000 и 40000 ч. Видны четкие очертания границы поверхности и адсорбируемые на ней неопределенные продукты электролиза: незначительное количество после 8000 ч и немного большее после 40000 ч. Четкая граница края диафрагмы показывает, что поверхность диафрагмы не разрушена и керамический материал устойчив к агрессивному воздействию возникающих при электролизе хлоридов.

На рис. 4 показана микроструктура исходной диафрагмы, а также диафрагм, проработавших 8000 и 40000 ч, а затем вымоченных в дистиллированной воде и высушенных при 150 °С. Видно, что внутренняя структура диафрагмы сохраняется независимо от длительности работы; микроструктура остается микропористой и однородной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведенных исследований были определены состав керамического материала и условия его получения для производства микропори-

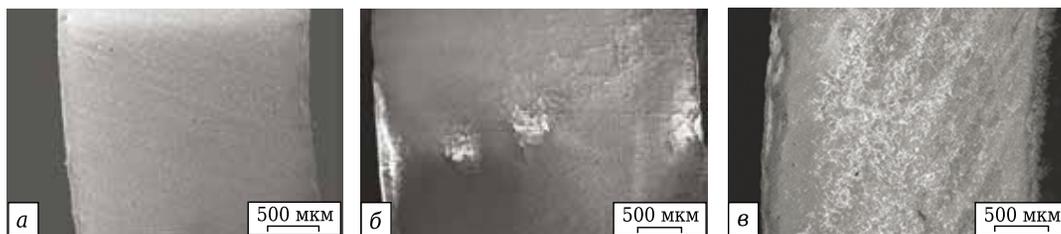


Рис. 2. Срез диафрагмы после изготовления (а) и после испытаний в течение 8000 (б) и 40000 ч (в)

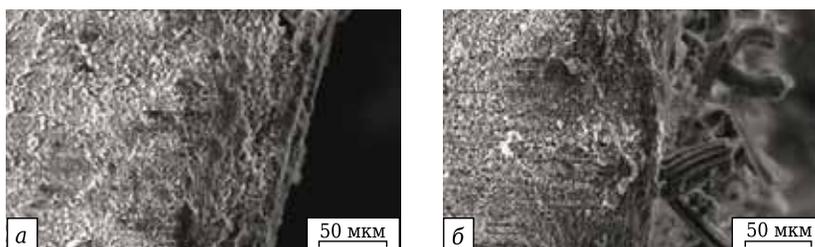


Рис. 3. Наружные дефекты диафрагм после испытаний в течение 8000 (а) и 40000 ч (б)

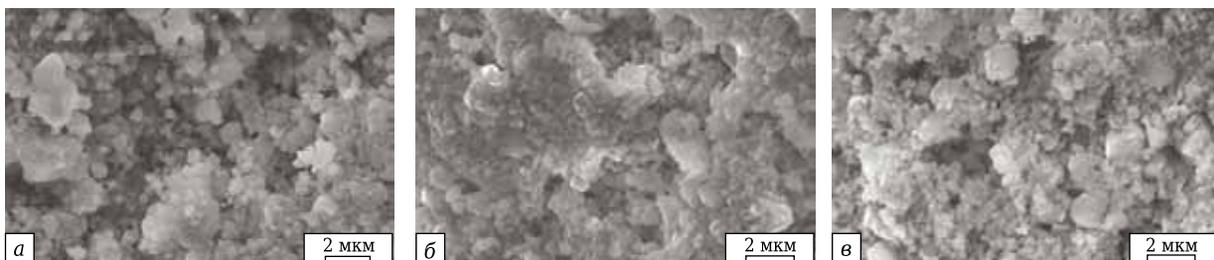


Рис. 4. Микроструктура середины среза диафрагмы: а — исходная; б, в — после эксплуатации в течение 8000 (б) и 40000 ч (в)

стных диафрагм электрохимических реакторов. Оптимальный состав имеет материал, содержащий, мас. %: Al_2O_3 76–84, ZrO_2 20, графит 2–6. Материал характеризуется открытой пористостью 49–51 % и пределом прочности при изгибе 43–48 МПа, имеет тонкозернистую и тонкопористую структуру, образованную взаимопроникающими порами и твердой фазой.

2. Методом шликерного литья получены опытные образцы микропористых керамических

диафрагм, изучены их свойства и структура. Показано, что механические свойства и химическая стойкость полученных изделий удовлетворяют требованиям, предъявляемым к диафрагмам для проточных электрохимических реакторов.

Работа выполнена в рамках госзаказа по теме «Диагностика» № АААА-А18-118020690196-3.

Библиографический список

1. Технология важнейших отраслей промышленности ; под ред. А. М. Гинберга и Б. А. Хохлова. — М. : Высшая школа, 1985. — 496 с.

2. Справочник по электрохимии ; под ред. А. М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. — 488 с.

3. **Komolikov, Yu. I.** Technology of ceramic micro and ultrafiltration membranes (Review) / Yu. I. Komolikov, L. L. Blagininina // Refract. Ind. Ceram. — 2002. — Vol. 43, № 5/6. — P. 181–187.

Комоликов, Ю. И. Технология керамических микро- и ультрафильтрационных мембран (обзор) / Ю. И. Комоликов, Л. Л. Благинина // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 5. — С. 20–28.

4. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов [и др.]. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.

5. **Komolikov, Yu. I.** Properties of ceramics based on Al_2O_3 with admixture of ultradispersed powder of Al_2O_3 synthesized by the electrochemical method / Yu. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. I. Pudov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 346–349.

Комоликов, Ю. И. Свойства керамики на основе Al_2O_3 с добавкой УДП, синтезированной электрохимическим способом / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. И. Пудов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 7. — С. 28–31. ■

Получено 21.12.19

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев,
К. Г. Земляной, О. Н. Василенко,
В. И. Пудов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная конференция и выставка «Нанотехнологии Франции»

24–26 июня 2020 г.

Париж, Франция



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition
NANOTECH FRANCE 2020
24 - 26 June 2020 | Paris, France
Nanotechnology for a better world
www.setcor.org/conferences

Nanotech Expo 2020

World Congress on
Nanotechnology and Advanced Materials
July 09-10, 2020 Geneva | Switzerland

